ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 JUIN 1944.

PRESIDENCE DE M. CHARLES MAURAIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

BALISTIQUE. — *Calcul de la résistance de forme des projectiles aux vitesses supersoniques.* Note de M. **Maurice Roy**.

I. Soit l'écoulement permanent, non visqueux et adiabatique, d'un gaz parfait (à C_p et C_v constants) autour d'un cylindre à section droite partout convexe vers le fluide et présentant deux angles aigus formant bord d'attaque et bord de fuite.

Si, sur le contour lisse et sans aspérités du profil, le courant est entièrement supersonique et si certaines conditions sont remplies au bord d'attaque, on peut établir les équations suivantes, valables sur le contour :

$$(1) \qquad \mu^{-1}\frac{d\mu}{d\beta} = -\frac{[2+(\gamma-1)\mu^2]}{2\sqrt{\mu^2-1}}; \qquad p^{-1}\frac{dp}{d\beta} = \frac{\gamma\mu^2}{\sqrt{\mu^2-1}}$$

($\mu = V/a$, nombre de Sarrau ; p, pression ; β, inclinaison locale du contour sur la direction x de la vitesse V_1 à l'infini amont). Ce résultat dérive de l'étude de l'écoulement analogue dans un (ou autour d'un) dièdre ([1]), en faisant tendre vers le profil considéré un contour polygonal inscrit dans celui-ci.

II. Passons à l'écoulement similaire et symétrique, relatif à un corps de révolution autour de l'axe x, *à ogive pointue raccordée à un cylindre que termine* ([2]) *une section arrière droite.*

Le coefficient *de résistance de forme* de ce corps est, par définition,

$$(2) \qquad c_x = \frac{\int 2\pi y\, dy\, p \sin\beta}{\rho_1 \frac{\pi d^2}{4}\frac{V_1^2}{2}}$$

(d, calibre ; y, rayon d'un parallèle ; indice 1 pour l'infini amont ; intégrale étendue au contour total).

([1]) Cf. notre Note précédente, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 866.

([2]) On pourrait aisément appliquer notre théorie approchée à un cylindre prolongé par un tronc de cône de faible pente et assez court (obus à culot *rétreint*).

On admet qu'à un régime suffisamment supersonique ($\mu_1 \geqq M_1 > 1$) l'ogive est coiffée par une *onde balistique* de révolution, attachée à sa pointe, à méridienne couchée et concave vers l'aval. En outre, on admet par approximation que *les équations* (1) *sont valables sur le contour de la méridienne* depuis la pointe d'ogive jusqu'à l'angle droit de culot.

La discussion, détaillée dans un travail à paraître, révèle notamment la nature de la singularité essentielle à admettre, pour le courant et pour l'onde, à la pointe de l'ogive lisse. En fait on assimile, tout près du projectile et localement, le courant de révolution à un courant plan. Seule la confrontation du calcul avec l'expérience permettrait de juger du bien-fondé de l'approximation admise. On doit recommander de la limiter aux méridiennes d'ogive à courbure partant de zéro à la pointe.

Derrière l'onde balistique, *sur l'ogive et à sa pointe* (indice 3), on prend pour μ_3 et p_3 les valeurs de μ et p sur un cône indéfini et de même ouverture angulaire $2\beta_0$ que l'ogive (osculatrice à ce cône). Ces valeurs ont été données par G. I. Taylor et J. W. Maccol [3] pour $\beta_0 = 10°$, $20°$ et $30°$. Un écoulement aval, entièrement supersonique sur l'ogive, seul retenu pour l'application de (1), n'a lieu qu'à partir de $M_1 = 1{,}225$; $1{,}45$; $1{,}66$.

L'état local du courant ($\varpi = p/p_1$ et $\mu = V/a$) sur la *surface du projectile* ne dépend que de l'inclinaison locale β de la méridienne. On intègre facilement (1) pour exprimer ϖ et μ en fonction de β par des formules valables pour toutes ogives et où n'interviennent que les paramètres β_0 et μ_1 dont dépendent p_3 et μ_3.

La loi $\beta(y)$ d'une ogive déterminée n'intervient que dans l'intégrale de (2). Limitant cette intégrale au seul contour de l'ogive ($\beta_0 \geqq \beta \geqq 0$), on obtient le *coefficient* c'_x *de résistance de forme d'ogive*, dont se retranche le *coefficient de poussée* c''_x *sur le culot* (soit $c_x = c'_x - c''_x$).

Les calculs sont faciles et donnent, à titre d'exemple et pour une ogive de forme $2y/d = [(2\,a \tang \beta_0)/d](1 - x^2/a^2 + x^3/2a^3)(x/a)$, *à courbure nulle, tant à la pointe qu'au raccordement avec le cylindre consécutif*,

	μ_1	1,225.	1,45.	1,6.	1,8.	2,0.	2,5.	3,0.	∞.
Ogive A;	$\beta_0 = 20°$; c'_x...	–	0,735	0,632	0,538	0,465	0,365	0,312	–
» A';	$\beta_0 = 10°$; c'_x...	0,896	–	0,552	0,450	0,377	0,265	0,2045	0,081

Bien que la résistance de frottement soit négligée ici (et difficile à évaluer aux grandes vitesses), cette décroissance de c'_x avec μ_1 s'accorde bien avec ce que suggèrent les essais balistiques d'obus modernes, d'autant plus que, pour $\mu_1 < 1{,}8 \div 2{,}0$, c''_x à déduire de c'_x est lui-même rapidement décroissant.

Lorsque $\mu_1 \to \infty$, notre calcul s'accorde aussi avec le résultat célèbre de Newton pour les vitesses ultra-supersoniques (c'_x tend vers une limite finie et c''_x vers zéro).

---

[3] *Proceed. Royal Soc.*, série A, **139**, n° A, **838**, Londres, 1933.

L'*affinement* de l'ogive A, transformée en A' par réduction de 20 à 10° de β_0 (la longueur de l'ogive passant de 2,75 d à 5,67 d), entraîne une *réduction notable de* c'_x (de 12,5 % à 34,5 % lorsque μ_1 passe de 1,6 à 3,0). Cette évaluation, en accord qualitatif avec l'expérience, souligne l'intérêt des *ogives très fines*, intérêt limité par l'accroissement de la résistance de frottement sur une surface latérale d'ogive accrue.

Pour compléter ces investigations théoriques, il faudrait évidemment pouvoir évaluer la résistance de frottement en fonction de μ_1, ce que ni la théorie, ni l'expérience ne permettent encore pour des vitesses de cet ordre.

III. Conservant l'*assimilation au courant plan* pour évaluer la pression p_5, sur le culot et tout près de son bord circulaire, on calcule que p_5 devient très petit dès que μ_1 atteint des valeurs de l'ordre de 2. Si l'on admet que le courant rabattu sur le culot y converge vers le centre où il marque un point de stagnation, la pression au centre p_6 redevient plusieurs fois multiple de p_1, de sorte que $c''_x = 2m/\gamma_3^2$ (m = rapport à p_1 de la pression moyenne sur le culot, intermédiaire entre p_5 et p_6) pourrait rester non négligeable par rapport à c'_x. Si μ_1 devient assez grand, p_5 s'annule et le courant, rabattu à moins de 90° derrière le bord du culot, décolle de celui-ci, *où doit régner en conséquence le vide absolu*. Cette cavitation parfaite serait atteinte ([4]), selon nos calculs, pour $\mu_1 \geq 4,2$, pour $\beta_0 = 20°$, et $\mu_1 \geq 6,5$ pour $\beta_0 = 10°$.

IV. La théorie approchée ci-dessus entraîne : que le fluide *se détend et s'accélère continuellement sur le profil d'ogive*, que l'intensité tourbillonnaire du courant est maximum près du corps (ce qui superpose à la couche-limite une couche-frontière très fortement rotationnelle), que derrière l'onde balistique le fluide commence à se comprimer et que ses trajectoires vers l'aval débutent avec une courbure de signe contraire à celle du contour d'ogive.

Ces conséquences, inattendues mais intéressantes du point de vue physique, seraient susceptibles d'interprétation sur des spectres aérodynamiques de projectiles à ogive pointue et fine, spectres à obtenir pour des régimes suffisamment supersoniques.

V. La même théorie se prête, d'une façon peut-être encore plus favorable, à l'étude de la résistance de forme des fusées et des thermopropulseurs à réaction, ainsi qu'à la détermination des conditions d'émission par ces engins de jets gazeux à grande vitesse.

CORRESPONDANCE.

M. le **Maire de la Ville d'Étampes** invite l'Académie à déléguer un de ses Membres à la Cérémonie qui aura lieu en cette Ville, le 25 juin, pour commémorer le centenaire de la mort d'Étienne Geoffroy Saint-Hilaire.

M. **Auguste Chevalier** est désigné.

([4]) En se fondant sur une théorie tourbillonnaire du sillage de culot, M. Gabeault (*Comptes rendus*, **192**, 1931, p. 1630) a indiqué pour cette limite la valeur unique $M_2 = 2$.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Jean Butaud. *Bourganeuf, ville médiévale.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur certaines fonctions aléatoires introduites par un problème d'électricité.* Note de M. **André Blanc-Lapierre.**

I. *Introduction.* — Les fonctions aléatoires étudiées se rapportent aux fluctuations dues à la structure discontinue de l'électricité (effet de grenaille). L'action d'un courant macroscopiquement constant sur un amplificateur linéaire est égale à la somme des actions de ses électrons. Si un tel amplificateur est soumis à un choc électronique à l'instant $t=0$, sa tension de sortie à l'instant t est représentée par une certaine fonction $R(t)$. Les fluctuations de tension à la sortie de l'amplificateur soumis à un courant continu dépendent de la répartition des instants s_j où les chocs électroniques ont lieu et de la fonction $R(t)$.

Ce qui suit peut être compris indépendamment de la nature physique du problème.

La répartition des s_j obéit à la loi de Poisson. La probabilité pour qu'un intervalle de temps Δt contienne n chocs est égale à $(e^{-\rho\Delta t}[\rho\,\Delta t]^n)/n!$, où ρ est une constante indépendante de t et de Δt; les probabilités pour que deux intervalles disjoints Δt_1 et Δt_2 contiennent respectivement n_1 chocs et n_2 chocs, sont indépendantes.

Dans les applications physiques, la fonction $R(t)$ qui s'introduit est nulle pour $t<0$, et égale, pour $t>0$, à la somme d'un nombre fini d'exponentielles amorties. Beaucoup de résultats relatifs aux fluctuations étudiées peuvent être établis avec des hypothèses moins strictes. En particulier, pour démontrer les théorèmes énoncés dans la présente Note, il suffit de retenir les hypothèses suivantes :

1° $R(t)=0$ pour $t<0$. Il est possible de trouver deux nombres positifs M et M′ tels que l'on ait $M>|R(t)|$, quel que soit t, et $M'>|dR/dt|$, quel que soit $t\neq 0$.

2° $R(t)$ possède au plus une discontinuité, située au point $t=0$; partout ailleurs $R(t)$ possède une dérivée continue.

3° Pour t assez grand, on a $|R(t)|<Ce^{-\varphi t}$, où C et φ sont des constantes positives. [Il existe une majoration analogue pour $R'(t)$.]

La tension de sortie à l'instant t créée par l'ensemble des chocs intervenant à des instants s_j postérieurs à un certain instant t_0, est donnée par

$$(1)\qquad x_{t_0}(t)=\sum_{s_j\geqq t_0}^{s_j\leqq t} R(t-s_j)=\sum_{s_j\geqq t_0}^{+\infty} R(t-s_j).$$

Par rapport à l'ensemble des répartitions possibles des s_j, dont chacune

constitue une épreuve, $x_{t_0}(t)$ est une fonction aléatoire. Je me propose d'indiquer certaines de ses propriétés.

II. *Étude de la fonction aléatoire* $x_{t_0}(t)$. — t' étant une valeur déterminée de t, choisie d'ailleurs arbitrairement, $x_{t_0}(t)$ est presque sûrement continu et dérivable pour $t = t'$.

Soient les variables aléatoires liées $x_{t_0}(t_1), x_{t_0}(t_2), \ldots, x_{t_0}(t_K)$ $[t_1 < t_2 < \cdots < t_K]$ et $\Phi_{t_0}[u_1, u_2, \ldots, u_K]$ la fonction caractéristique associée, c'est-à-dire la moyenne de $e^{i\{u_1 x_{t_0}(t_1) + u_2 x_{t_0}(t_2) + \ldots\}}$.

Théorème 1. — $\Phi_{t_0}[u_1, u_2, \ldots, u_K]$ *est donné par la relation*

$$(2) \quad \mathrm{L}\Phi_{t_0} = \rho \left\{ \int_{t_0}^{+\infty} \gamma_j(\omega_j)\, d\omega_j + \frac{1}{2!} \int_{t_0}^{+\infty} \gamma_j^2(\omega_j)\, d\omega_j + \frac{1}{3!} \int_{t_0}^{+\infty} \gamma_j^3(\omega_j)\, d\omega_j + \ldots \right\},$$

où $\gamma_j(\omega_j) = \sum_{k=1}^{k=K} i u_k \mathrm{R}(t_k - \omega_j)$ *et où* ρ *est la densité des chocs dans le temps.*

La série que fait intervenir l'énoncé du théorème 1 est uniformément convergente quels que soient $u_1, u_2, \ldots, u_K$ supposés bornés de façon quelconque.

Théorème 2. — *Tous les moments* $\overline{x_{t_0}^{n_1}(t).x_{t_0}^{n_2}(t)\ldots}$ ($n_1, n_2, \ldots$ *entiers positifs, quelconques, en nombre fini*) *ont des valeurs finies bien déterminées.*

La relation (2) montre que $x_{t_0}(t)$ n'est en général pas stationnaire, même en donnant à ce mot le sens large que lui attribue Khintchine [1].

III. *Introduction d'une fonction aléatoire stationnaire.* — Pour s'affranchir de la présence du paramètre t_0, qui n'est nullement imposé par le problème physique, il est naturel de faire tendre t_0 vers $-\infty$.

Théorème 3. — *Si* t_0 *tend vers* $-\infty$, $x_{t_0}(t)$ *converge de façon presque sûre, vers une limite.*

Soit $x(t)$ la limite vers laquelle converge $x_{t_0}(t)$. $x(t)$ est presque certainement continue et dérivable en un point quelconque. Tous les moments $\overline{x^{n_1}(t_1).x^{n_2}(t_2)\ldots}$ existent et sont égaux aux limites pour $t_0 = -\infty$ des moments correspondants relatifs à $x_{t_0}(t)$.

La fonction caractéristique $\Phi[u_1, u_2, \ldots, u_K]$ correspondant à $x(t)$ peut s'obtenir en remplaçant t_0 par $-\infty$ dans l'expression de Φ_{t_0}. On voit alors immédiatement que Φ est invariant par rapport à la transformation $t'_1 = t_1 + \tau$, $t'_2 = t_2 + \tau$, $\ldots$, $t'_K = t_K + \tau$, où τ a une valeur quelconque. Cela se traduit par l'énoncé suivant :

Théorème 4. — *La fonction aléatoire* $x(t)$ *est stationnaire au sens strict* [1].

---

[1] Une fonction aléatoire sera dite *stationnaire* au sens strict si la fonction de répartition relative à un groupe de variables $x(t_1), x(t_2), \ldots, x(t_K)$ en nombre quelconque mais fini est, quel que soit τ, identique à la fonction de répartition relative à $x(t_1 + \tau), \ldots, x(t_K + \tau)$. Khintchine appelle *fonctions aléatoires stationnaires* les fonctions telles que $\overline{x(t_1)}$ et $\overline{x^2(t_1)}$ sont indépendants de t_1 et telles que $\overline{x(t_1).x(t_2)}$ ne dépend que de $t_2 - t_1$ (V. A. Khintchine, *Math. Annalen*, **109**, IV, 1934, pp. 604-615). On pourrait dire que de telles fonctions sont stationnaires d'ordre 2.

GÉOMÉTRIE. — *Une formule de géométrie sphérique et son application au calcul de l'aire d'une surface gauche de paramètre de distribution constant.* Note de M. **Bernard Combes**, présentée par M. Gaston Julia.

I. Considérons sur une sphère (S) de rayon 1 deux courbes fermées (E) et (E_1) qui interceptent sur les grands cercles faisant avec (E) un angle constant V, des arcs $\widehat{MM_1}$ de longueur δ constants.

a et a_1 étant respectivement les aires sphériques laissées à leur gauche par des observateurs qui parcourent (E) et (E_1) dans le sens direct et l la longueur de la courbe (E), on a la relation

$$(1) \qquad 2\pi - a_1 = l \sin V \sin\delta + (2\pi - a)\cos\delta.$$

Cette formule s'obtient en appliquant à la courbe (E_1) la formule d'Ossian Bonnet qui relie l'intégrale curviligne de la courbure géodésique, prise le long d'un contour fermé, à l'intégrale de surface de la courbure totale prise dans l'aire limitée par ce contour. Lorsque M parcourt (E) avec la vitesse 1, les rotations instantanées $\overline{\Omega}$ et $\overline{\Omega_1}$ des trièdres de Darboux-Ribaucour attachés en M à (E) et en M_1 à (E_1) sont liées par la relation

$$(2) \qquad \overline{\Omega_1} = \overline{\Omega} + \overline{N_1}\frac{d\alpha}{ds},$$

dans laquelle $\overline{N_1}$ est le vecteur unité porté par la normale orientée à (S) en M_1, α l'angle de la tangente orientée à (E_1) en M_1 avec une demi-droite arbitraire issue de M_1 située dans le plan tangent à (S) et invariablement liée au trièdre de Darboux-Ribaucour de (E) en M, enfin s l'abscisse curviligne de M sur (E).

La formule (1) s'obtient par intégration, à partir de (2); il suffit de remarquer que, puisque (E) et (E_1) sont des courbes fermées, l'intégrale curviligne $\int_{(E)} (d\alpha/ds)\, ds$ est nulle.

II. Soient (Σ) une surface gauche et (G) une de ses génératrices. Lorsqu'un point M décrit G, son image sphérique m décrit un demi grand cercle (g) dont les extrémités μ_1 et μ_2, images sphériques des points à l'infini de (G) sont aussi les points où (g) touche son enveloppe. M_0 point central de (G) a pour image sphérique m_0, tel que $\widehat{\mu_1 m_0} = \widehat{m_0 \mu_2} = \pi/2$. L'image sphérique de la ligne de striction s'obtient donc en portant sur les grands cercles tangents à l'image sphérique (γ_1) ou (γ_2) de la courbe à l'infini de (Σ) une longueur égale à $\pi/2$. Donc, en vertu de la formule (1), dans laquelle on fait $V = 0$, $\delta = \pi/2$:

si la ligne de striction d'une surface gauche est une courbe fermée, son image sphérique partage la sphère en deux aires égales.

Cette propriété résulte d'ailleurs de la combinaison des deux théorèmes suivants :

l'indicatrice des normales d'une courbe gauche fermée partage la sphère en deux aires égales (Jacobi, *Werke*, 7, p. 39);

les normales à une surface réglées le long de sa ligne de striction sont parallèles aux normales principales d'une courbe gauche (Pirondini, *Giorn. di Mat.*, 1885, p. 296).

Si le paramètre de distribution de (Σ) est constant et égal à K, l'image sphérique d'une courbe (C_ρ) parallèle à la ligne de striction (C_0) s'obtient en portant sur les demi-cercles (g) à partir des points μ_1 une longueur constante $\widehat{\mu_1 m} = \delta = \pi/2 - \rho$, ρ désignant l'angle constant du plan tangent à (Σ) en un point de la courbe (C_ρ) avec le plan central correspondant. Si, de plus, la ligne de striction (C_0) est une courbe fermée, on peut calculer l'aire $A(\theta)$ de la surface (Σ) limitée par les courbes C_0 et C_θ. La courbure totale de (Σ) étant égale en tout point de C_ρ à $-K^2\cos^4\rho$, on a

$$(3)\qquad A(\theta) = \frac{1}{K^2}\int_0^\theta \frac{d\rho}{\cos^4\rho}\int_0^\lambda f(\rho,\sigma)\,d\sigma,$$

σ étant l'abscisse curviligne du point μ_1 sur la courbe (γ_1), λ la longueur de la courbe (γ_1) et $f(\rho, \sigma)\,d\sigma$ l'aire élémentaire sur la sphère unité (S).

L'application de la formule (1), dans laquelle on a fait $V = 0$, $\delta = \pi/2$, conduit à la relation $\int_0^\lambda f(\rho_1\sigma)\,d\sigma = (2\pi - a)\cos\rho$, dans laquelle a est l'aire sphérique limitée par (γ_1), image de la courbe à l'infini de (Σ). On a donc

$$(4)\qquad A(\theta) = \frac{2\pi - a}{K^2}\int_0^\theta \frac{d\rho}{\cos^3\rho} = \frac{2\pi - a}{2K^2}\left[\frac{\sin\theta}{\cos^2\theta} - \operatorname{Log\,tang}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2}\right)\right].$$

On montre, en utilisant la formule (1) dans laquelle on fait $V = \delta = \pi/2$, que $2\pi - a$ est égal à l, longueur de l'intersection du cône directeur de (Σ) par la sphère unité concentrique.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur les ondes de choc planes.*

Note [1] de M. **Numa Manson**, présentée par M. Aimé Cotton.

I. Le calcul des caractéristiques des ondes de choc planes nécessite la connaissance de l'adiabatique dynamique [2] dont la détermination ne présente aucune difficulté dans le cas de gaz à chaleur spécifique constante. Elle devient un peu plus complexe si l'on veut tenir compte de la variation des chaleurs spécifiques avec la température. Enfin, dans le cas d'ondes de choc puissantes, susceptibles de porter le gaz à des températures élevées, on doit tenir compte des réactions de dissociation dont peuvent être siège les gaz polyatomiques.

---

[1] Séance du 31 mai 1944.

[2] Hugoniot, *Journ. de l'Ecole Polytechnique*, 57, 1887, p. 3; 58, 1889, p. 1.

Afin de dégager l'influence de ce phénomène, nous avons déterminé, à l'aide des données récentes sur les chaleurs spécifiques des gaz et sur les dissociations (³), les adiabatiques dynamiques des gaz H^2 et CO^2 supposés initialement au repos à la température de 288°K. et sous pression de 1^{atm}. Les calculs ont été conduits en résolvant le système d'équations (⁴)

$$\frac{1}{2}p_1\sigma_1\frac{\mu+1}{\mu}[\varpi-1]=\Delta H_1^2, \qquad \varpi=\frac{\eta_2 T_2}{\eta_1 T}\mu,$$

de la même manière que pour la détermination des adiabatiques dynamiques des produits de combustion (⁵). Nous avons constaté que les dissociations $H^2 = 2H$ et $CO^2 = CO + 0{,}5\,O^2$ et $O^2 = 2O$ dans le cas de CO^2, modifient notablement l'allure des adiabatiques, qui présentent un maximum pour μ ($\mu_{max} = 8{,}95$ pour $p_2 = 230^{atm}$ dans le cas de H^2, et $\mu_{max} = 16{,}2$ pour $p_2 = 375^{atm}$ dans le cas de CO^2). Si l'on néglige les dissociations, le calcul montre que μ tend vers une valeur limite lorsque p_2 augmente indéfiniment. Cependant ce fait ne saurait être considéré comme définitivement acquis, car il pourrait être imputé aux extrapolations que nous avons été conduit à faire pour calculer ΔH_1^2 pour $T_2 > 5000°K$. Partant des valeurs de μ données par les adiabatiques dynamiques, nous avons calculé, en fonction de p_2, la température T_2 des gaz derrière l'onde, leur vitesse u_2 et la célérité D_1 de l'onde (voir le tableau). Nous

		P_2 atm...........	50.	100.	150.	200.	230.	300.	380.	400.
μ	H^2	s. d...	5,84	6,77	7,18	7,45	7,57	7,78	–	–
		a. d...	5,84	7,35	8,45	8,90	8,95	8,50	–	–
	CO^2	s. d...	9,20	10,90	11,70	12,20	–	12,60	–	–
		a. d...	9,20	10,90	13,10	14,60	–	15,80	16,20	16,10
T_2°K.	H^2	s. d...	2500°	4250°	5100°	7700°	–	–	–	–
		a. d...	2500	3700	4400	5150	5600°	6650°	–	–
	CO^2	s. d...	1600	2700	3700	4700	–	6250	–	–
		a. d...	1600	2600	3100	3500	–	4250	4700°	4900°
D_1 m/sec	H^2	s. d...	8280	11760	12550	16400	17250	–	–	–
		a. d...	8280	11750	12500	16300	17100	19900	–	–
	CO^2	s. d...	1720	2430	2970	3430	–	4240	–	–
		a. d...	1720	2430	2950	3410	–	4200	4680	4780
u_2 m/sec	H^2	s. d...	7000	9950	12450	14500	15400	–	–	–
		a. d...	7000	10100	12550	14600	15600	17800	–	–
	CO^2	s. d...	1540	2210	2720	3140	–	3900	–	–
		a. d...	1540	2210	2730	3190	–	3930	4380	4480

s. d., sans tenir compte; a. d., en tenant compte de la dissociation.

avons constaté que des dissociations abaissent notablement la température T_2. Par contre leur influence sur u_2 et D_1 est faible. Nous avons également calculé

(³) *Tables de constantes et données numériques*, **11**, n° **3**; **12**, n° **21**.

(⁴) Nous adoptons les notations de Jouguet, *Mécanique des explosifs*, Paris, 1917.

(⁵) N. Manson, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 29.

les caractéristiques des ondes de choc dans H*e* et A*r*. Les valeurs de T_2 atteintes dans les divers gaz et de la différence $D_1 - u_2$ (qui peut caractériser, en première approximation, le volume des gaz portés à cette température), comparées avec les observations de Muraour, Michel-Lévy et Burlot ([6]) sur les luminosités produites par les ondes de choc, confirment qualitativement les résultats de nos calculs.

La théorie ne nous permet, en aucun cas, de prévoir l'existence d'une célérité limite pour les ondes de choc planes, ce qui serait, au premier abord, en contradiction avec les observations de Patry ([7]) et Parisot (*Mémorial de l'Art. Française*, 3e fasc., 1939). Cependant, à notre avis, leurs constatations ne peuvent être considérées comme définitivement acquises; des explosifs plus puissants que ceux qui ont servi à leurs expériences auraient pu peut-être produire des ondes plus rapides.

II. Afin de pouvoir discuter l'hypothèse de Jouguet ([4]) sur les conditions de séparation de l'onde mécanique et de la flamme, nous avons déterminé les adiabatiques dynamiques relatives aux mélanges combustibles suivants : $CO + 0{,}5\,O^2$, $C^2H^2 + O^2$, $H^2 + 0{,}5\,O^2 + 2\,N^2$. Nous avons pu reconnaître que l'intersection de ces adiabatiques avec les adiabatiques dynamiques aux produits de combustion de ces mélanges ([5]) ne se produit pas dans un domaine de températures et de pressions réalisable pratiquement ([8]). [Ainsi dans le cas de $CO + 0{,}5\,O^2$, une onde de choc produisant une surpression de 39^{atm} ($p_2 = 40^{\text{atm}}$) porte ce mélange à une température supérieure à 1900°K., dépassant de plus de 1000° la température d'inflammation.] Dans les trois mélanges étudiés, la célérité de l'onde de choc et de combustion est donc plus forte que la célérité de l'onde de choc pure produisant la même élévation de pression.



AÉRODYNAMIQUE. — *Sur un procédé de mesure de débit de courants gazeux très lents.* Note de MM. **Marcel Pauthenier**, **Edmond Brun** et **Lucien Demon**, présentée par M. Aimé Cotton.

L'appareil décrit ci-dessous peut servir à mesurer de faibles débits de gaz (vitesse moyenne de l'ordre du cm : s) dans une conduite de faible diamètre (inférieur à 30^{mm}). Il ne perturbe pas l'écoulement et sa réponse est très rapide.

1. *Principe.* — Un faisceau d'ions, qui, en l'absence de courants gazeux, est aplati suivant un plan perpendiculaire à l'axe de la conduite, tombe sur les tranches de deux petites plaques P_1 et P_2 isolées l'une de l'autre et réunies aux deux bornes d'un galvanomètre (*fig.* 1). Les deux plaques, symétriquement placées par rapport au plan de symétrie du faisceau, reçoivent le même débit d'ions et le galvanomètre est au zéro.

([6]) *Journ. de Phys.*, 8, 1937, p. 330.

([7]) *Thèse*, Nancy, 1933.

([8]) Nous pensons, sans toutefois pouvoir le prouver analytiquement, qu'étant donnée l'allure des deux groupes d'adiabatiques, cette intersection n'existe pas.

Dès qu'un courant gazeux parcourt la conduite, le faisceau d'ions est dévié et l'une des plaques reçoit plus d'ions que l'autre; un courant passe dans le galvanomètre et il est d'autant plus intense que la vitesse moyenne du courant

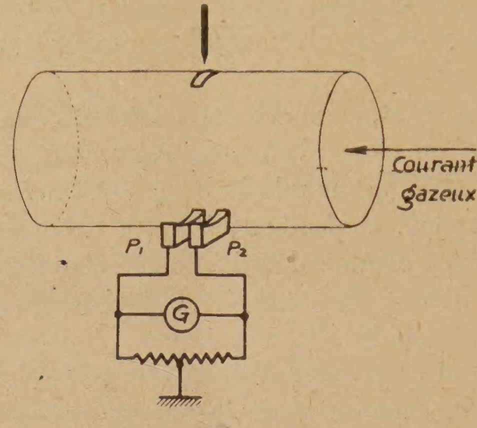


Fig. 1.

est plus grande. La lecture ou la courbe d'enregistrement de l'intensité du courant donne donc, après étalonnage, le débit gazeux ([1]). La rapidité de réponse peut être rendue très grande.

La densité en ions étant plus faible sur les côtés qu'au centre du faisceau, la sensibilité diminue quand le faisceau est trop dévié. Pour des vitesses moyennes supérieures à quelques dm : s, il convient alors d'utiliser une méthode de zéro : on déplace les plaques jusqu'à annuler le courant dans le galvanomètre; la vitesse du courant se déduit du déplacement.

2. *Description*. — L'appareil (*fig*. 2) est essentiellement constitué par un tube d'ébonite de même diamètre intérieur que la conduite. Le faisceau plat est limité par une fente de $1^{mm},5$ de large, perpendiculaire aux génératrices du tube et percée dans une surface métallique très mince *d* collée sur la paroi interne du tube et arrondie sur les bords.

La source d'ions est l'extrémité d'un fil de platine de $0^{mm},04$ de diamètre. Elle est placée à 5^{mm} de la fente et portée à un potentiel négatif tel que, le diaphragme ayant un potentiel de 3000 V, le courant d'ionisation soit de 20 μA.

Les ions peuvent franchir la fente et constituer un faisceau plat par suite de l'existence d'un champ électrique au delà de la fente. En regard de la lame *d*, qui porte le diaphragme, se trouve, en effet, une lame semblable E reliée à la terre. Cette lame présente une ouverture qui laisse paraître les tranches des plaques P_1 et P_2 de 1^{mm} d'épaisseur. Ces deux plaques doivent être soigneusement isolées; elles sont logées dans une petite cage en laiton reliée au sol et

([1]) Il faut qu'au cours de l'étalonnage et pendant la mesure, l'appareil soit placé en une région de la conduite où le régime d'écoulement est établi, afin que la loi de distribution des vitesses dans la conduite soit la même dans les deux cas.

formant garde. La lame E, la cage de garde et les plaques P_1 et P_2 sont fixées sur un même chariot commandé par une vis micrométrique.

La stabilité des potentiels de la surface intérieure de l'appareil est nécessaire

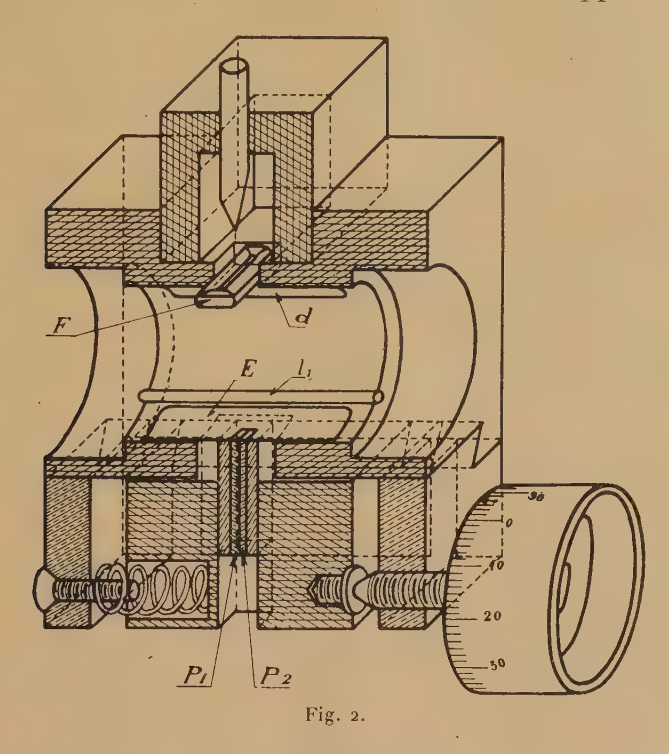


Fig. 2.

pour assurer la fixité du faisceau ionique. A cet effet on rend cette surface faiblement conductrice et le potentiel décroît régulièrement entre *d* et E.

3. *Mesure.* — Aucun courant gazeux ne circulant dans la conduite, on déplace le chariot jusqu'à annuler le courant dans le galvanomètre.

Avec une conduite de 20^{mm} de diamètre et dans le cas de l'air, le déplacement de l'impact du faisceau est de 7,5 microns pour une vitesse moyenne de 1 cm : s; ce déplacement est d'ailleurs proportionnel à la vitesse, jusqu'à une vitesse de 5 m : s. L'erreur absolue dans la mesure est à peine de quelques mm : s.

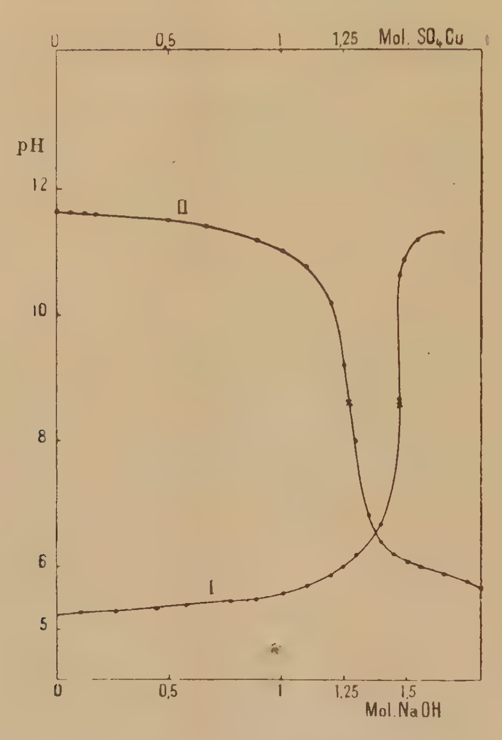
L'étalonnage ne vaut que pour un gaz donné, car le déplacement du faisceau est fonction de la mobilité des ions. Cependant il n'y aurait lieu de tenir compte des variations de l'humidité relative de l'air que dans des mesures très précises.

ÉLECTROCHIMIE. — *Titrage électrométrique des solutions de sulfate de cuivre par un alcali.* Note de Mme **Marie-Louise Brouty**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Afin de préciser le mécanisme de la précipitation des sels de cuivre par un alcali, j'ai effectué le titrage électrométrique de solutions de SO^4Cu 0,02 M par la soude normale dans un milieu de force ionique constante (addition

préalable à la solution de SO^4Na^2), afin d'éviter la variation des coefficients d'activité au cours du titrage. Le pH est déterminé grâce à une électrode de verre.

Tous les titrages sont faits sur des solutions exemptes de CO^2 sous atmosphère d'azote, le précipité étant maintenu en suspension par un courant gazeux. Toutes les courbes obtenues (voir la figure) ont l'allure I ou II selon que



I, pour 1 mol. SO^4Cu; II, pour 1 mol. NaOH.

le titrage est fait par addition de soude au SO^4Cu ou par addition de sulfate de cuivre à la solution de soude.

Dans le cas I, la précipitation commence à pH 5,3 pour s'effectuer à pH sensiblement constant jusqu'à quelque distance du point d'inflexion; dans la région de celui-ci, le pH croît très rapidement. Les coordonnées du point d'inflexion correspondent à

$$n_i = \frac{\text{mol. NaOH}}{\text{mol. } SO^4Cu} = 1,48, \qquad \text{pH } 8,6.$$

Dans le cas du titrage inverse, le pH du point d'inflexion est encore 8,6 et, en ce point, le rapport $n_i = 1,52$, c'est-à-dire que pratiquement, dans ces deux cas, ce rapport a la même valeur moyenne égale à 1,5, ce qui montre que le point d'inflexion est un point d'équivalence correspondant à l'existence d'un précipité de formule

$$SO^4Cu, 3Cu(OH)^2, nH^2O,$$

même dans le cas où, comme dans les titrages du type II, le précipité est toujours en présence d'un excès de soude.

Comme vérification de ce résultat, j'ai cherché à calculer les produits de solubilité correspondant, l'un à la formation de $Cu(OH)^2$, l'autre à celle de $SO^4Cu, 3Cu(OH)^2$, c'est-à-dire les produits

$$[Cu][OH]^2 = K_{S_1},$$
$$[Cu][OH]^{\frac{3}{2}}[SO^4]^{\frac{1}{4}} = K_{S_2},$$

où $[Cu]$, $[OH]$, $[SO^4]$ représentent les activités respectives des ions, ceci dans l'hypothèse où la dissociation du sel basique ne donne que des ions simples.

$[Cu]$ et $[OH]$ sont calculables à partir des valeurs mesurées du pH et $[SO^4] = \text{const.}$, du fait de l'addition préalable de SO^4K^2.

Les calculs conduisent aux résultats suivants pour une solution de force ionique $\mu = \sqrt{2,4}$ et pour $[SO^4] = 0,2$:

NaOH ajouté (cm³)*...	0,1.	0,45.	0,6.	0,8.	1.	1,1.	1,13.	1.2.
pH.................	5,3	5,38	5,43	5,62	6,03	6,6	7	8,6
$K_{S_1}.10^{20}$	7,49	8,2	7,90	13,9	84,5	96,0	–	–
$K_{S_2}.10^{15}$	4,85	3,0	2,35	5,9	2,35	14,7	1,140	–

* $n_1 = 1^{cm^3},2$.

L'examen de ce tableau montre d'abord que la valeur obtenue pour K_{S_1} n'est pas constante et, au surplus, diffère de la valeur connue du produit de solubilité de $Cu(OH)^2$ dans l'eau pure,

$$0,7 < K_{S_1}.10^{13} < 3.$$

En outre, aux erreurs d'expérience près, dans un domaine de pH compris entre 5 et 6,6, les valeurs de K_{S_2} sont sensiblement constantes et conduisent à la valeur moyenne $3,4.10^{-15}$. On peut en conclure que la précipitation du sulfate de cuivre par la soude se fait d'abord à l'état de sel basique, et les valeurs obtenues justifient le fait que ce composé doit se précipiter avant l'hydroxyde.

PHOTOMÉTRIE. — *Les variations de la fonction de visibilité relative dans la méthode de papillotement.* Note de M. **Félicien Blottiau**, présentée par M. Charles Fabry.

Depuis les expériences d'Ives la méthode de papillotement est considérée comme la plus précise des méthodes de photométrie visuelle. D'après cet auteur elle vérifierait la loi d'additivité à 1,5 % près et, d'après Dresler, à 1,9 % près. Plus récemment, M. Piéron (1) a trouvé un écart de 9 %, tandis que M. Blet (2) a déduit, de nombreuses mesures, que cette loi était rigoureusement vérifiée.

---

(1) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 284.
(2) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 531.

Cette question de la validité de la loi d'additivité est liée à celle des variations de la fonction de visibilité relative. On reconnaît facilement que, si cette fonction dépend de la composition de la lumière émise par la plage de comparaison, la loi d'additivité ne peut être exacte, quel que soit l'énoncé sous lequel on la présente.

Dans un article sous presse aux *Cahiers de Physique*, nous décrivons un procédé permettant d'étudier les variations de la fonction de visibilité dans l'égalisation des brillances de deux plages contiguës. On peut opérer d'une manière analogue pour la comparaison par papillotement.

Le principe de la méthode est le suivant : on égalise par papillotement deux plages, la première A étant invariable et de brillance spectrale énergétique $E(\lambda)$, et la seconde B formée par la superposition de deux lumières réglables en quantité. Ces lumières composantes auront des brillances spectrales énergétiques respectivement égales à $r\mathrm{R}(\lambda)$ et à $g\mathrm{G}(\lambda)$, r et g étant des facteurs indépendants de λ et variables au gré de l'observateur. On peut faire une infinité d'égalisations photométriques de B sur A en choisissant arbitrairement un des nombres r et g et en déterminant expérimentalement l'autre. Ces égalisations se traduiront par une relation de la forme

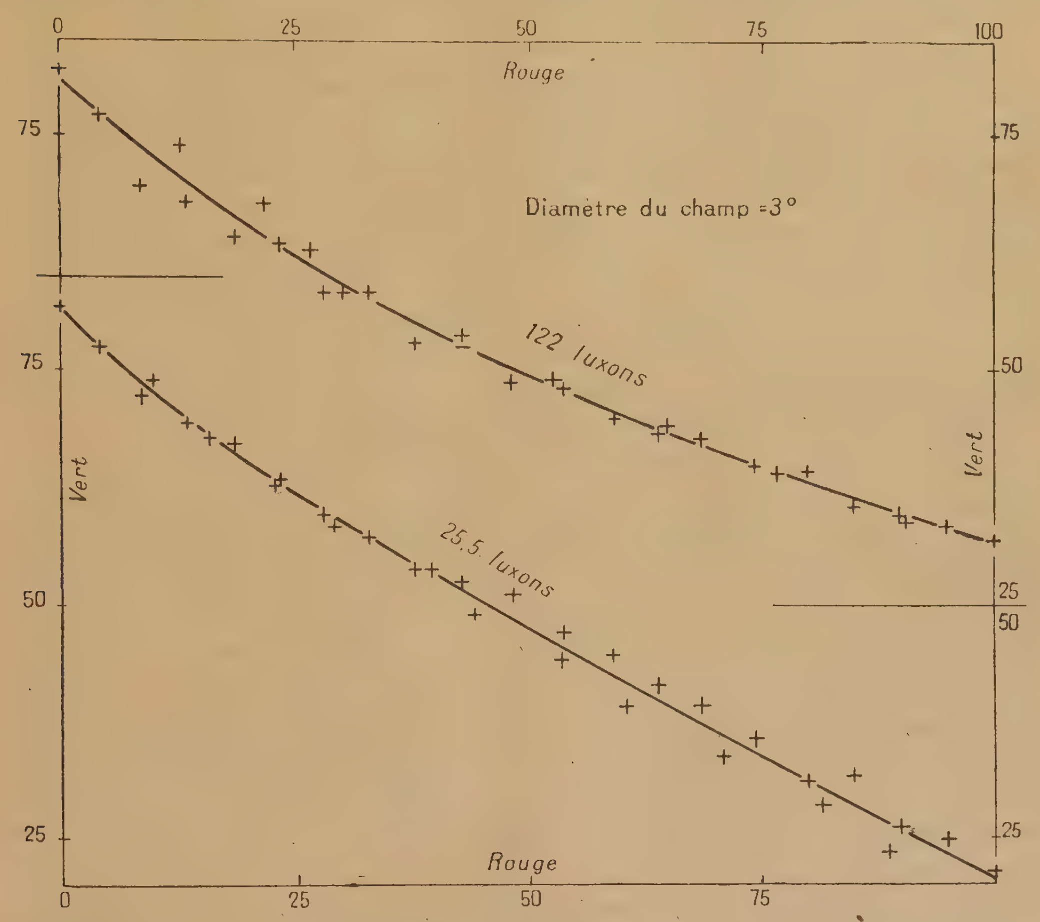
$$\int_0^\infty \mathrm{EV}\,d\lambda = r\int_0^\infty \mathrm{RV}\,d\lambda + g\int_0^\infty \mathrm{GV}\,d\lambda,$$

où V est la fonction de visibilité relative. Si celle-ci ne dépendait pas de la composition de la lumière émise par B, les trois intégrales de cette relation seraient des constantes et, en portant r en abscisses et g en ordonnées, tous les points obtenus expérimentalement devraient se placer sur une droite.

Nous avons effectué l'expérience au moyen d'un colorimètre trichromatique Donaldson dont le cube de Lummer était remplacé par un disque tournant, qui portait deux miroirs plans occupant chacun un quadrant et se mouvant dans le plan où se trouvait antérieurement la section diagonale du cube. A était une surface de carbonate de magnésium éclairée par une lampe à incandescence à 2800°K. L'œil voyait alternativement cette plage et la lumière B, renvoyée par les miroirs, constituée par le mélange de trois faisceaux rouge, vert et bleu obtenus par filtration de la lumière émise par une lampe à incandescence au moyen de trois écrans Wratten (n°s 71, 62 et 49 B). Le faisceau bleu était invariable, la mesure des composantes verte et rouge donnait les facteurs r et g.

La figure représente les résultats pour deux éclairements rétiniens différents. Pour évaluer ceux-ci, nous avons adopté comme unité l'éclairement rétinien obtenu lorsque l'œil regarde une surface de brillance égale à une bougie : m^2, sa pupille étant limitée à 1$^{mm^2}$, unité pour laquelle nous avons proposé le nom de *luxon*. Chaque point correspond à une moyenne d'au moins 5 égalisations. Les abscisses et ordonnées sont proportionnelles aux quantités de lumière rouge et verte introduites.

On voit qu'on n'obtient pas rigoureusement des droites, surtout dans la région des faibles abscisses, où se présente une incurvation très nette. La



quantité fixe de lumière bleue introduite étant petite, on peut penser que la variation de la fonction de visibilité que traduit cette incurvation doit provenir de l'emploi d'une plage de comparaison très saturée. On remarque aussi que la pente de la portion sensiblement rectiligne est plus grande pour le plus faible éclairement, ce qui correspond à l'effet Purkinje inverse signalé par Ives.

En conclusion, on voit qu'on ne peut admettre une constance parfaite de la fonction de visibilité relative dans la méthode de papillotement pour une brillance déterminée, bien que les variations se révèlent moins importantes que dans la comparaison directe.

SPECTROSCOPIE. — *La symétrie et les modes de vibration de la molécule de benzène, d'après son spectre d'absorption infrarouge entre* 1250 *et* 2300 cm^{-1} *environ.* Note de Mlle **Annie Delay** et M. **Jean Lecomte**, présentée par M. Aimé Cotton.

A la suite des travaux de nombreux auteurs, on admet généralement que la molécule de benzène est plane et qu'elle se comporte, du point de vue spectro-

scopique, comme possédant un axe de symétrie sénaire, perpendiculaire à son plan (symétrie D_{6h}). Dès lors il doit exister une alternance complète entre les spectres d'absorption et de diffusion.

Dans la région comprise entre 1250 et 2300 cm^{-1} environ, que nous avons étudiée avec un spectromètre enregistreur assez dispersif, muni d'un prisme de fluorine, on ne prévoit qu'une seule bande d'absorption bien marquée, correspondant à la vibration fondamentale double dégénérée 19 *ab* (suivant la notation de Wilson), à laquelle on fait correspondre le maximum observé vers 1477 cm^{-1}. Or nous avons décelé la présence de bandes d'absorption à 1237 (f), 1313 (m), 1392 (aF), 1477 (TF), 1522 (F), 1564 (m), 1623 (m), 1683 (f), 1715 (tf), 1748 (tf), 1815 (F), 1964 (aF), 2070 (tf), 2127 (tf), 2217 (f) cm^{-1}. Ainsi que nous nous en sommes assurés, les maxima d'absorption du thiophène se montrent, dans cette région, assez différents de ceux du benzène pour qu'il ne puisse exister aucune ambiguïté d'attribution.

Les autres auteurs, en particulier Angus ([1]), indiquent, pour le benzène, des positions analogues pour ces zones d'absorption, qu'ils considèrent comme des fréquences de combinaison. Mais, *étant donnée l'intensité vraiment grande des bandes de* 1392, 1522 *et* 1815 cm^{-1}, *nous pensons qu'il s'agit des trois vibrations fondamentales* 15, 3 *et* 14 (*suivant la notation de Wilson*), *interdites dans l'absorption avec la symétrie* D_{6h}, *mais qui deviennent permises si la molécule se trouve moins symétrique* ([2]).

Pour justifier ce point de vue, nous avons enregistré le spectre de la pyridine, déjà antérieurement étudié dans la même région, mais avec une dispersion beaucoup moindre, par Coblentz ([3]). Nous trouvons ainsi, pour une épaisseur de quelques microns seulement, quatre bandes : 1377 (m), 1445 (TF), 1483 (aF) et 1600 (TF), qui correspondent sûrement à des vibrations fondamentales. La molécule de pyridine, on le sait, s'apparente étroitement à celle de benzène, un atome d'azote remplaçant seulement un groupement CH. Dès lors la symétrie de la molécule de pyridine n'est plus que C_{2v}, et presque toutes les vibrations peuvent donner naissance à des bandes infrarouges. En raison des forces de liaison un peu différentes dans le benzène et dans la pyridine, les maxima ne se trouvent pas exactement aux mêmes positions, mais il ne peut exister aucun doute que ceux de la pyridine correspondent aux bandes 1392, 1477, 1522 et 1815 cm^{-1} du benzène.

([1]) W. R. Angus, C. R. Bailey, C. K. Ingold, A. H. Leckie, C. G. Raisin, J. W. Thompson et C. L. Wilson, *Nature, London*, 136, 1935, p. 680; *J. Chem. Soc.*, 1936, pp. 912-987.

([2]) R. W. F. Kohlrausch et R. Witteck (*Sitz. Akad. Wiss. Wien*, II *b*, 150, 1941, pp. 75-98 et *Monatshefte f. Chem.*, 74, 1941, p. 1-24) indiquent, pour les vibrations interdites 15 et 3, des fréquences d'environ 1320 et 1400 cm^{-1}, alors que d'autres auteurs calculent, pour la vibration 14, des fréquences comprises entre 1720 et 1852 cm^{-1}. Nos attributions se montrent donc en accord avec l'ordre de grandeur des prévisions.

([3]) *Invest. of Infrared Spectra* (*Publ. Carnegie Inst.*, 35, Washington, 1905).

Ce qui précède indique donc que *la molécule de benzène, à l'état liquide, ne possède pas rigoureusement la symétrie* D_{6h}. Angus et ses collaborateurs avaient déduit cette conclusion de la concordance certaine entre des bandes infrarouges et des raies Raman (qui, comme nous l'avons dit, ne devrait pas exister dans le cas de la symétrie D_{6h}), et ils pensaient que cette dissymétrie provenait de l'action de forces intermoléculaires. L'étude par ces auteurs du benzène à l'état de vapeur, sous une épaisseur comparable à celle du liquide, conduit à constater l'existence d'une bande très forte vers 1485 cm^{-1}, mais aussi la persistance d'autres bandes beaucoup plus faibles, près de 1377 et 1808 cm^{-1}. A moins de les attribuer à des fréquences de combinaison, ce qui nous semble difficile, celles-ci ne devraient pas exister à l'état de vapeur, c'est-à-dire dans un état où pratiquement les actions intermoléculaires ne conduiraient pas à des déformations des molécules, et où les modifications dans la symétrie D_{6h} sont à expliquer d'une autre manière.

Nous pensons qu'il existe des molécules isotopiques $C_{12}^{5}C_{13}H^{6}$ qui sont, au point de vue des masses et de la symétrie, exactement équivalentes à la pyridine, et qui, dès lors, dans notre région spectrale, possèdent aussi quatre vibrations fondamentales distinctes : 15, 19*a*, 3 et 14. Celles-ci correspondraient aux bandes les plus fortes du benzène liquide, ci-dessus indiquées. Les atomes C_{13} se trouvent, par rapport aux atomes C_{12}, dans une proportion d'un peu moins de 1 %, mais chaque atome C_{13} correspond à cinq atomes C_{12}, ce qui crée, en réalité, environ 4 % de molécules $C_{12}^{5}C_{13}H^{6}$, relativement à $C_{12}^{6}H^{6}$. Cette proportion apparaît comme suffisante pour donner des bandes assez bien marquées. Rappelons d'ailleurs que d'autres auteurs ont rapporté à l'existence de ces molécules isotopiques en C_{13} la structure fine de la raie Raman vers 992 cm^{-1}.

Nous avons calculé, pour les modes de vibration 3, 14 et 15, le déplacement approximatif que l'on pourrait attendre pour des molécules $C_{13}^{6}H^{6}$ (le calcul direct se montrant impossible pour le type $C_{12}^{5}C_{13}H^{6}$). On trouve respectivement 13, 44 et 21 cm^{-1} environ, ce qui conduirait, pour des molécules $C_{12}^{5}C_{13}H^{6}$, à environ 2, 6,5 et 3,5 cm^{-1}. Ces nombres restent de l'ordre des erreurs expérimentales, de sorte que, pratiquement, les bandes des molécules isotopiques, avec un atome en C_{13}, doivent coïncider avec celles du benzène $C_{12}^{6}H^{6}$.

Notre analyse ne permet pas de distinguer si, à l'état liquide, les molécules de benzène s'éloignent un peu de la symétrie D_{6h} par suite de l'action des forces intermoléculaires ou de la présence des atomes C_{13}. Nous pensons qu'il s'agit d'une *superposition des deux effets*, ce qui expliquerait, pour le benzène liquide, l'intensité très notable des bandes que nous attribuons aux vibrations interdites, puisque toutes les molécules entrent en ligne de compte, alors que ces maxima d'absorption restent notablement plus faibles pour l'état de vapeur, où seulement des molécules isotopiques possédant une symétrie moindre peuvent concourir à leur apparition.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le coefficient thermique de la diffusion en milieu aqueux.* Note [1] de Mlle **Marie Falinski.**

Il faut une grande précision dans les mesures pour déterminer avec exactitude la variation thermique du coefficient de diffusion. Le plus souvent, on s'est préoccupé du coefficient de température relatif $\alpha = (1/D)(dD/dT)$ (D désigne le coefficient de diffusion et T la température). D'après la théorie de Nernst [2] il serait, au voisinage de 18°, de 0,024 par degré, pour les acides et les bases et de 0,026 pour les sels; d'autre part [3] on a indiqué un nombre théorique voisin de 0,028. Expérimentalement, certains auteurs l'ont considéré comme fixe, d'autres comme variable avec la nature de la substance. W. Öholm [4] l'a calculé à partir de la formule $\alpha = (D_2 - D_1)/D(T_2 - T_1)$; les résultats obtenus ne peuvent avoir de valeur, ni pour un petit intervalle de température à cause de la grandeur de l'erreur relative commise sur la différence $D_2 - D_1$, ni pour un grand intervalle de température à cause de l'incertitude sur la valeur de D à introduire. Il est préférable de construire la courbe de variation de D en fonction de la température, de déterminer la pente de la tangente à la courbe pour la température moyenne de l'intervalle étudié, et de diviser cette grandeur par la valeur correspondante de D.

Il ne m'a pas été donné d'étudier l'influence de la température dans un très large domaine; j'ai dû me contenter des différences de température saisonnières d'un sous-sol variant de 0°,1 par jour en moyenne; l'écart de température étudié, entre l'été 1943 et l'hiver 1944, a été d'environ 9 degrés.

L'étude de la diffusion de l'acide chlorhydrique 0,5*n* dans l'eau par la méthode de Scheffer-Kawalki [5], effectuée avec des appareils de constante élevée correspondant à des couches de 2^cm environ, m'a fourni des résultats particulièrement réguliers. Les diagrammes 1 et 2 représentent les coefficients de diffusion exprimés en cm^2/jour, en fonction de la température centésimale, obtenus avec deux appareils différents de constante voisine. Je n'ai pu observer de courbure sensible dans la variation, qui est croissante et linéaire entre 9° et 18°. Le coefficient absolu dD/dT est de 0,052 cm^2/jour et par degré, ce qui correspond à un coefficient thermique relatif de 0,025 à 14°. Il m'a paru intéressant de déterminer cette même grandeur, pour des substances de coefficients de diffusion très différents. J'ai donc étudié, à ce point de vue, les solutions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium normales en présence d'eau. Pour ces substances, de coefficient de diffusion beaucoup plus

---

(1) Séance du 22 mai 1944.

(2) *Zeits. phys. Chem.*, 2, 1888, p. 613.

(3) J. Duclaux, *Traité de Chimie Physique*, 2, Chap. I, p. 62.

(4) *Zeits. phys. Chem.*, 50, 1904-1905, p. 309.

(5) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 755.

bas, j'ai observé aussi une croissance linéaire, mais avec un coefficient absolu de température plus faible, soit respectivement 0,032 et 0,027 cm²/jour et par degré, ce qui correspond à des coefficients relatifs très voisins de celui de

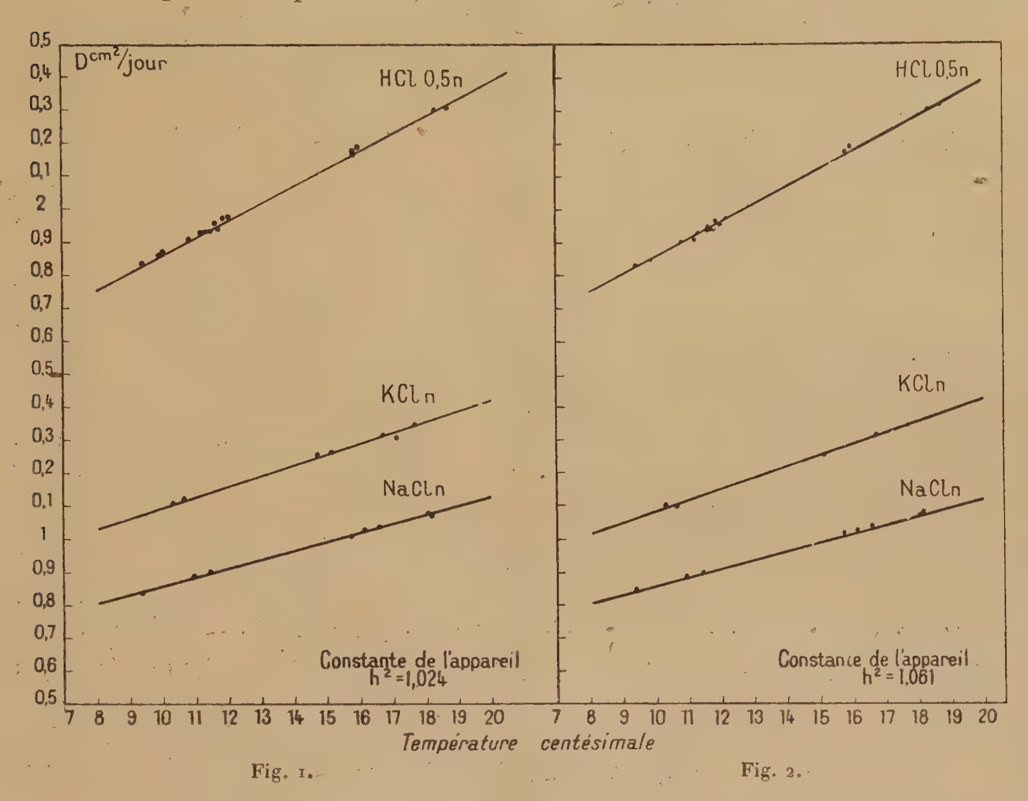


Fig. 1. Fig. 2.

l'acide chlorhydrique, comme le montrent les nombres suivants [6] :

	HCl 0,5 *n*.	KCl *n*.	NaCl *n*.
$\alpha_{14°}$..........	0,025	0,026	0,028

Les différences entre ces valeurs sont de l'ordre des erreurs expérimentales.

([6]) Si la courbe de variation de D reste linéaire et de même pente au delà des températures extrêmes étudiées, on a évidemment les valeurs suivantes de α pour ces deux températures :

	HCl 0,5 *n*.	KCl *n*.	NaCl *n*.
$\alpha_{18°}$..........	0,023	0,024	0,025
$\alpha_{10°}$..........	0,028	0,029	0,031

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparative des spectres Raman de dérivés tétrahydro- et dihydrofuraniques.* Note de MM. **Charles Glacet** et **Joseph Wiemann**, présentée par M. Marcel Delépine.

Pour confirmer la structure de produits tétra- et dihydrofuraniques obtenus synthétiquement [1], [2], [3] [4], nous en avons pris les spectres Raman avec leur polarisation, et nous les avons comparés avec des corps analogues de structure connue.

Voici les spectres obtenus (1er nombre, ν en cm⁻¹; 2e nombre, intensité de 0 à 10; 3e nombre, valeur de ρ).

Glucose [5]. — 404 (3-0,77); 430 (10-0,77); 458 (5-0,30); 498 (5-0,35); 524 (4-0,24); 550 (2-0,17); 848 (bde 2-0,5 à 0,6); **900** (3-0,40); **917** (3-0,40); 1020 (4-0,5 à 0,6); 1071 (6-0,46); 1128 (8-0,73 à 0,85); 1160 (3-0,75); 1269 (2-6/7); 1328 (3-6/7); 1373 (4-0.74 à 0,84); 1465 (3-6/7).

2-éthyltétrahydrofurane. — 405 (7-0,1); 450 (bde 1-0); 768 (2-0); 780 (1-0); **841** (4-0,1); **868** (3-0,1); 923 (TF 0,1); 1013 (2-0,7); 1035 (4-0,2); 1051 (2-0.3); 1113 (1-6/7); 1192 (1-6/7); 1238 (1-0,7); 1282 (1-6/7); 1387 (1-0,7); 1447 (10-6/7); 1465 (5-6/7); 1488 (2-6/7); 2917 (af); 2940 (af); 2973 (af).

2-vinyl-2.5 dihydrofurane. — 270 (5-0,6); 297 (3-0,3); 403 (6-0,5); 438 (3-0,7); 479 (6-0,6); 566 (1-0,5); 621 (1-0,4); 657 (1-0,8); 696 (2-0,8); 755 (2-0,7); 802 (4-0,7); 874 (8-0,6); **922** (6-0,8); **949** (6-0,6); 998 (2-0.7); 1020 (5-0,8); 1098 (9-6/7); 1135 (2-6/7); 1182 (4-6/7); 1259 (4-6/7); 1280 (8-6/7); 1302 (8-6/7); 1322 (3-6/7); 1349 (3-6/7); 1383 (2-0,6); 1400 (3-6/7); 1416 (4-0,7); 1472 (9-6/7); 1560 (2-0,4); 1584 (2-0,6); 1614 (10-6/7); 1640 (10-6/7).

2-vinyl-5 hydroxytétrahydrofurane (forme A). — 306 (1-0); 346 (2-0); 417 (1-0); 445 (1-0); **834** (3-02); **852** (10-0,1); 903 (4-0,2); 926 (2-0,6); 964 (1-6/7); 991 (2-0,5); 1015 (1-0,4); 1096 (tf -0); 1197 (1-0,6); 1286 (4-0,4); 1308 (1-0,3); 1428 (2-0,3); 1442 (2-0,7); 1643 (TF -0,1).

2-éthyl-5 hydroxytétrahydrofurane (forme A). — 372 (1-0,2); 402 (3-0,1); 417 (2-0,1); 443 (2-0,2); 769 (3-0,5); 783 (3-0,4); **844** (10-0,1); **908** (6-01); 947 (2-0,3); 879 (2-0,3); 1006 (2-0,4); 1020 (2-0,3); 1042 (2-0,2); 1130 (2-0,2); 1198 (2-0,4); 1277 (2-0,4); 1337 (1-0,3); 1360 (2-0,3); 1384 (2-0,6); 1440 (10-0,7); 1460 (6-0,6).

2-propényl-5 méthyl-4.5 dihydrofurane.* — 179 (3-6/7); 265 (2-6/7); 300 (2-6/7) 382 (7-0,3); 400 (4-0,4); 544 (6-0); 651 (1-6/7); 713 (1-0,3); 775 (1-0,5); 806 (3-0,3); 835 (2-0,4); **873** (6-0,5); **900** (4-0,4); 958 (4-0,4); 1012 (3-0,4); 1040 (2-0,5); 1061 (5-0,4); 1082 (4-0,4); 1139 (10-0,6); 1157 (5-0,7); 1177 (3-0,5); 1247 (3-0,5); 1301 (10-0,5); 1349 (4-0,6); 1377 (4-6/7); 1452 (7-6/7); 1577 (2-0,1); 1610 (TF partiellement polarisé); 1669 (TF partiellement polarisée).

2-propényl-3 méthyl-2.3 dihydrofurane.* — 178 (2-6/7); 226 (2-0,7); 249 (3-6/7); 288 (1-6/7); 442 (3-0); 560 (13-0,1); 766 (4-0); 780 (3-0); **893** (2-0,5); **910** (2-0,8); 980 (5-0,6); 1013 (1-0,4); 1050 (1-0,4); 1082 (2-0,2); 1102 (2-0,2); 1141 (2-0,5); 1162 (2-0,4);

---

[1] Charles Glacet et Joseph Wiemann, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1233.

[2] Charles Glacet, *ibid.*, **208**, 1939, p. 1323.

[3] Charles Glacet, *ibid.*, **210**, 1940, p. 479.

[4] Charles Glacet, *ibid.*, **218**, 1944, p. 283.

[5] Cliché pris par Mlle Marie-Louise Delwaulle.

1198 (3-0,3); 1239 (2-0,3); 1267 (2-0,2); 1280 (2-0,3); 1352 (3-0,4); 1383 (8-0,6); 1433 (10-0,8); 1455 (5-0,8); 1610 (TF 0,5 à 0,7); 1678 (TF -0,7).

*2-propényl-5 méthyl-3 hydroxytétrahydrofurane**. — 200 (bde 1-6/7); 355 (2-0,5); 380 (3-0,5); 407 (4-0,5); 615 (1-0); 778 (1-0,4); **834** (3-0,2); **866** (3-0,2); 938 (3-0,2); 978 (2-0,3); 995 (2-0,6); 1045 (2-6/7); 1102 (bde 3-0,4); 1154 (2-0,4); 1198 (1-6/7); 1250 (2-0,3); 1303 (10-0,3); 1348 (3-0,3); 1383 (4-0,3); 1455 (10-0,6); 1677 (TF 0,2 à 0,3).

*2-propényl-3 méthyl-5 hydroxytétrahydrofurane**. — 207 (bde 3-0,8); 380 (2-05); 397 (5-0); 770 (2-0); 782 (3-6/7); **837** (8-0,2); **872** (5-0,3); 932 (4-0); 982 (bde 3-6/7); 1042 (3-0,8); 1095 (bde 3-0,3); 1152 (3-0,1); 1161 (3-0); 1195 (2-0); 1246 (3-0); 1302 (10-0,5); 1346 (3-0,8); 1378 (5-0,8); 1452 (10-0,7); 1675 (TF 0,2 à 0,3).

*2-propyl-5 méthyl-3 hydroxytétrahydrofurane**. — 235 (tf); 385 (f. dép); 488 (f); 577 (tf); 745 (tf); 800 (ft pol); 821 (AFt pol); **878** (af -0,3); **903** (AF 0,3); 936 (tft pol); 985 (f 6/7); 1038 (af; 0,3); 1112 (af dep); 1135 (af dep); 1161 (f dep); 1199 (tf dep); 1268 (ft pol); 1302 (AF 0,3); 1358 (AF 0,2); 1379 (f dep); 1437 (F dep); 1460 (TF 0,5).

*2-propyl-3 méthyl-5 hydroxytétrahydrofurane**. — 255 (bde 1-6/7); 315 (bde 1-6/7); 738 (2-0,1); 753 (2-01); 785 (3-0,7); 813 (10-0,2); **878** (5-0,2); **901** (5-0,2); 937 (3-0,3); 978 (2-0,2); 1038 (5-0,3); 1098 (5-0,6); 1132 (5-0,3); 1302 (6-0,2); 1361 (3-0,4); 1433 (10-0,4); 1458 (TF 0,5); 2902 à 2960 (aft pol).

Les formules marquées par un astérisque résultent de la Note (²); un travail analogue à celui qui a fait l'objet de la Note (⁴) est entrepris en vue d'établir avec plus de certitude la position des chaînes latérales.

Un tableau plus complet sera publié dans un autre périodique.

Les remarques suivantes peuvent être déduites de l'examen de ces spectres.

1° Dans aucun de ces spectres nous ne trouvons de raie caractéristique du carbonyle; pourtant chaque corps contient un oxygène qui ne donne pas les réactions de l'oxhydrile, et la plupart de ceux qui comportent un oxhydrile peuvent être regardés comme des aldéhydes ou des cétones γ-hydroxylés.

2° Tous les clichés présentent un doublet vers 850 cm^{-1}, fort ou assez fort, qui se déplace vers 880-900 cm^{-1} pour les dérivés hydroxylés saturés (un peu moins déplacé dans les spectres de leurs acétines) et vers 900 à 935 pour les dérivés comportant une double liaison dans le noyau. Les oses étudiés dans la Note (⁶) présentent tous cette raie. Nous avons plus spécialement étudié ce doublet; il semble devoir être attribué à la fréquence de pulsation ω_1 de la chaîne à 5 atomes (cf. Kohlrausch, p. 1567 et Godchot, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1575); en général les oses possèdent en outre une raie vers 820, qui doit sans doute être, au contraire, attribuée au cycle pyranique.

L'attribution du doublet vers 850 cm^{-1} repose sur les résultats expérimentaux suivants : comme prévu pour une fréquence de cycle, ce doublet est toujours assez polarisé, en tout cas jamais dépolarisé; de plus il se déplace vers les plus grandes fréquences quand on introduit dans le noyau une liaison éthylénique.

L'étude de ces dérivés furaniques, que nous poursuivons, et celle d'autres dérivés cycliques nous permettront sans doute de préciser l'influence des substituants sur ces fréquences caractéristiques.

(⁶) Joseph Wiemann, *Comptes rendus*, **203**, 1935, p. 789; pour le spectre du glucose figurant dans cette Note, *au lieu de* 1145 ± 9, *lire* 1127 ± 6.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés de l'acide homophtalique.* Note de M. **Buu-Hoï**, présentée par M. Marcel Delépine.

J'ai pu montrer (¹) que la condensation des esters de l'acide homophtalique (I) avec les aldéhydes aromatiques les plus variés, en présence d'éthylate de sodium, permettait d'accéder aisément à la famille intéressante des acides arylidène-homophtaliques (II). Ces derniers corps, déshydratés, conduisent aux anhydrides correspondants fortement colorés (III); au contraire, par réduction, ils fournissent les acides α-arylalcoylhomophtaliques (IV) dont les anhydrides (V) sont toujours incolores.

$C_6H_4(—CH_2—CO_2H)(—CO_2H)$ (I) → $C_6H_4(—C(=CH—Ar)—CO_2H)(—CO_2H)$ (II) → (III) [anhydride : C=CH—Ar, CO, O, CO]

$C_6H_4(—CH(CH_2—Ar)(CO_2H))(—CO_2H)$ (IV) → (V) [anhydride : CH—CH²—Ar, CO, O, CO]

Le présent travail a pour but de compléter ces données préliminaires en apportant la description d'une famille de nouveaux dérivés appartenant aux séries (II), (III), (IV) et (V).

a. Homophtalate diéthylique : ce corps, qui semble déjà être très connu, mérite une mention particulière, car, contrairement aux données de la littérature, je l'ai toujours obtenu sous la forme solide, à l'état de belles aiguilles incolores longues de plusieurs centimètres, fondant à la température ordinaire, et distillant à 160-162° sous 12mm.

b. $C^{15}H^{20}O^4$, *homophtalate d'isopropyle* : contrairement à la série phtalique, on ne savait rien des conditions d'estérification de l'acide homophtalique par les alcools secondaires. J'ai montré que l'ester di-isopropylique se forme très facilement en chauffant l'acide avec l'alcool contenant une petite quantité de ClH ou de SO^4H^2. Le diester obtenu cristallise facilement de l'éther de pétrole en longues aiguilles incolores F 30°. Les propriétés chimiques sont, au demeurant, les mêmes que celles de l'ester précédent (dans les deux cas, les spectres d'absorption ultraviolette montrent l'absence de toute trace d'énol).

c. $C^{17}H^{14}O^5$ [(II), Ar = $C^6H^4.OCH^3_{(2)}$], *acide ortho-méthoxybenzylidène-homophtalique* s'obtient selon la technique habituelle à l'éthylate de Na, à partir de l'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique. L'acide *o*-méthoxybenzylidène-homophtalique cristallise de l'acide acétique à 80 % sous forme de cristaux brillants, sensiblement incolores, fondant vers 212° environ. Ce corps se déshydrate avec la plus grande facilité, en particulier par chauffage avec le chlorure d'acétyle; on aboutit ainsi à :

(¹) *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 643.

d. $C^{17}H^{12}O^{4}$ [(III), $Ar = C^{6}H^{4}.OCH^{3}_{(2)}$], *l'anhydride o-méthoxybenzylidène-homophtalique.* Ce sont des cristaux jaune genêt, fondant à 171°, se dissolvant dans l'acide sulfurique en donnant des solutions rouge sang; devient orangé par chauffage (thermochromie, comme chez les fulgides).

e. $C^{17}H^{16}O^{5}$ [(IV), $Ar = C^{6}H^{4}.OCH^{3}_{(2)}$], *acide o-méthoxybenzyl-homophtalique*, obtenu à partir de l'acide non saturé par réduction à l'amalgame de sodium à 2,5 %; cristaux incolores fondant vers 168° (de l'acide acétique dilué).

f. $C^{17}H^{14}O^{6}$ [(II), $Ar = C^{6}H^{3}(OCH^{3})_{(3)}.(OH)_{(4)}$], *acide vanillylidène-homophtalique*, cristaux incolores, solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'acide acétique, F 184°, donne une substance orangée par action du chlorure d'acétyle.

g. $C^{16}H^{11}O^{4}Cl$ [(II), $Ar = C^{6}H^{4}Cl_{(2)}$], *acide o-chlorobenzylidène-homophtalique*, cristaux brillants faiblement jaunâtres, fondant vers 240° avec décomposition, peu solubles.

h. $C^{16}H^{11}O^{6}N$ [(II), $Ar = C^{6}H^{4}NO^{2}_{(4)}$], *acide p-nitrobenzylidène-homophtalique*, cristaux légèrement jaunâtres, peu solubles dans l'acide acétique, fondant à 239° avec décomposition (après cristallisation dans l'acide acétique glacial).

i. $C^{18}H^{14}O^{5}$ [(III), $Ar = C^{6}H^{3}(OCH^{3})^{2}_{(3,4)}$], *anhydride vératrylidène-homophtalique*, cristaux rouges orangés (couleur ressemblant à celle du bichromate de potassium), F 189°, se dissolvant en rouge foncé dans l'acide sulfurique pur.

j. $C^{18}H^{18}O^{6}$ [(IV), $Ar = C^{6}H^{3}(OCH^{3})^{2}_{(3.4)}$], *acide 3.4-diméthoxybenzyl-homophtalique*, cristaux blancs, F 153°, obtenus par réduction de l'acide non saturé déjà décrit dans une Note antérieure, soit par l'amalgame de Na, soit par la méthode catalytique.

k. $C^{18}H^{16}O^{5}$ [(V), $Ar = C^{6}H^{3}(OCH^{3})^{2}_{(3.4)}$], *anhydride 3.4-diméthoxybenzyl-homophtalique*, s'obtient en dissolvant le corps précédent dans un excès de chlorure d'acétyle au bain-marie, et en abandonnant la solution à l'évaporation; cristaux incolores, F 152°, se dissolvant dans les alcalis alcooliques avec une vive coloration jaune fugace (énolisation).

l. $C^{17}H^{14}O^{6}$ $\left[(IV),\ Ar = C^{6}H^{3}{<}^{O}_{O}{>}CH^{2}_{(3.4)}\right]$, *acide 3.4-dioxyméthylènebenzyl-homophtalique*, s'obtient en réduisant l'acide pipéronylidène-homophtalique déjà décrit ailleurs; cristaux incolores, solubles dans l'eau chaude, F 177°.

m. $C^{17}H^{14}O^{4}$ [(V), $Ar = C^{6}H^{4}.OCH^{3}_{(4)}$], *anhydride p-méthoxybenzyl-homophtalique*, ce sont des cristaux incolores, très solubles dans l'acide acétique, F 158-159° avec jaunissement préalable. Se dissout en jaune intense dans les alcalis alcooliques.

Une mention spéciale doit être faite au sujet de la condensation de l'aldéhyde salicylique avec les esters homophtaliques en présence d'éthylate de sodium. Dans ces conditions, on obtient, non l'acide ortho-hydroxybenzylidène-homophtalique (VI), mais aussitôt son

C=CH– | CO²H OH | CO²H
(VI)
$\xrightarrow{-H^{2}O}$
C=CH– | CO—O | CO²H
(VII)

produit de déshydratation lactonique, l'α.*o*-carboxyphényl-coumarine (VII), sous la forme de beaux cristaux incolores, fondant à 188°, solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'acide acétique, non réductibles par l'amalgame de sodium, même utilisé en très grand excès. J'avais déjà signalé (²) la facilité de synthèse des isocoumarines arylées à partir de l'acide homophtalique. Voici maintenant la série coumarique qui peut également être abordée par la même voie. Des recherches sont poursuivies dans ce sens, en particulier sur la condensation des esters homophtaliques avec les aldéhydes *o*-hydroxy-naphtoïques.

(²) *Ibid.*, **209**, 1939, p. 321.

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Sur le dégagement de chaleur manifesté au cours des premiers stades de l'hydratation des graines.* Note de MM. **Henri Prat** et **Édouard Calvet**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Dans le cadre de notre étude de l'organogenèse végétale ([1]), nous avons cherché à analyser, par l'examen de leurs manifestations thermiques, les premiers stades du réveil de l'activité végétative dans les graines. Pour cela nous avons utilisé le micro-calorimètre à compensation de A. Tian ([2]). Cet appareil permet de mesurer des débits thermiques de 1/1000 de petite calorie par heure ([3]). De plus il fonctionne à température constante, la chaleur produite étant aussitôt éliminée par effet Peltier dans des couples thermoélectriques ou, inversement, la chaleur absorbée étant compensée par effet Joule. Cette haute sensibilité et cette constance de la température sont deux conditions précieuses pour l'analyse des phénomènes biologiques; cependant jusqu'ici cet appareil n'a pas été appliqué à la biologie végétale.

Dans nos expériences, la température a été maintenue égale à 17°. Sur le Blé nous avons obtenu les résultats suivants : dès leur mise en contact avec l'eau, les grains dégagent une quantité notable de chaleur. En 7 à 8 minutes le débit atteint un maximum, de l'ordre de 0,5 cal/h pour 1^g de grains mis au contact de 1^g d'eau (A). Puis il décroît et s'annule (B) au bout de 10 à 15 heures. Ensuite, après un temps mort (BC) d'une durée variable en fonction des quantités d'eau et d'oxygène fournies, il reprend, pour s'élever dès lors constamment (CD). Au bout de 2 jours, il est de l'ordre de 0,2 cal/h.

Nous pouvons interpréter ces faits de la façon suivante : le dégagement de chaleur manifesté dans la première phase OAB est dû à l'hydratation progressive des diverses parties du grain; somme algébrique de réactions exothermiques et endothermiques; adsorptions, imbibitions, dissolutions etc. Nous proposons de l'appeler *thermogenèse physicochimique*. La quantité totale de chaleur qu'elle fournit est de $1^{cal},5$ à $2^{cal},5$ pour 1^g de grains, fonction de l'état initial de dessiccation. Après le temps de latence BC, le nouveau tronçon ascendant de la courbe, CD, marque l'entrée en jeu des phénomènes physiologiques de la germination, d'abord surtout cataboliques : respiration, fermentation etc. Nous appellerons cette seconde phase *thermogenèse biologique*. Dans certaines conditions, le temps BC peut être réduit à zéro, et même le débit thermique marquer simplement un minimum en B sans s'annuler, les deux phases empiétant alors l'une sur l'autre.

([1]) H. Prat, *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 253; **217**, 1944, p. 518.

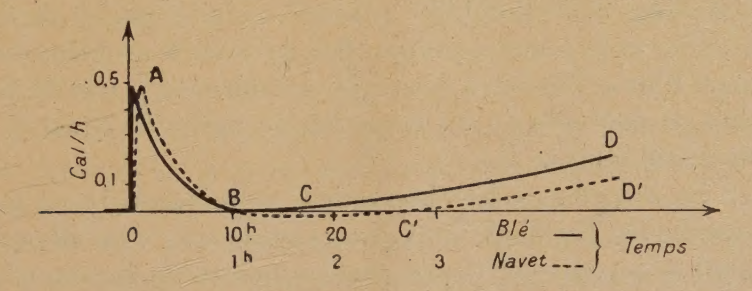
([2]) *Ibid.*, **172**, 1924, p. 705.

([3]) Mme Béranger-Calvet, *J. Chim. Phys.*, **24**, 1927, p. 315; E. Calvet, *ibid.*, **30**, 1933, p. 1.

Comparée à celle du Blé, la thermogenèse physicochimique des graines de Navet offre : 1° un maximum équivalent (0,5 cal/h); 2° une durée environ 10 fois plus brève dans sa phase descendante (1 heure au lieu de 10); 3° une valeur totale environ 10 fois moins élevée. En outre leur thermogenèse biologique C′D′ est plus précoce, commençant au bout de 3 heures au lieu de 10 à 18. Ce raccourcissement des durées est probablement dû en partie à la taille plus petite de ces graines, permettant une hydratation plus rapide. Mais en outre jouent aussi les différences spécifiques de constitution histologique, de chimisme des réserves etc., comme le montre l'écart des valeurs totales de thermogenèse physicochimique.

Sur des grains broyés le débit calorifique est plus intense et plus bref : pour le Blé, son maximum atteint 10 cal/h et sa durée est de moins de 1 heure. Mais la quantité totale de chaleur fournie reste la même.

Ces résultats nous conduisent à introduire, dans la succession des phases du développement de la plantule, la distinction d'un nouveau stade, le premier de tous, pour lequel nous proposons le nom d'*hydrostade*. Il est caractérisé



par l'hydratation progressive du grain et par la thermogenèse physicochimique que nous venons de mettre en évidence. Morphologiquement il correspond à la période de gonflement. C'est le stade initial : prélude indispensable de tous les autres il est, par contre, déclenché indépendamment de toute intervention extérieure autre que celle de l'eau. Ce stade franchi, le mécanisme se trouve armé et prêt à répondre aux autres facteurs. C'est alors seulement que la graine entre dans le *thermostade* (le plus sensible aux influences thermiques), reconnu par Lyssenko et dont nous caractériserons désormais le point de départ par le début de la thermogenèse biologique. Le nouveau facteur qui entre en scène est alors la température et, lié avec elle en raison de la respiration qu'elle règle, l'oxygène. Les expériences de vernalisation portent sur ce thermostade, ainsi précisé, et après le franchissement préalable de l'hydro-stade tel que nous venons de le définir.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Étude comparée chez le Pigeon et chez le Rat des modifications de l'excitabilité neuromusculaire au cours de l'avitaminose* B *globale ou partiellement compensée.* Note ([1]) de MM. **Raoul Lecoq**, **Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

Le groupe des vitamines B reste jusqu'ici assez confus. On a voulu attribuer à la vitamine B_1 (aneurine ou thiamine) des propriétés spécialement antinévritiques et à la vitamine B_2 (riboflavine) un rôle actif dans l'utilisation des glucides. Mais des lésions nerveuses furent également notées dans la carence stricte de vitamine B_2 ([2]) et l'intervention de la vitamine B_1 dans le métabolisme des glucides (et même des lipides et des protides) n'est pas contestable ([3]). La limite du groupe n'est pas elle-même mieux définie; certains ne reconnaissent à la vitamine P-P d'activité expérimentale que sur le Chien et les pseudovitamines B se multiplient, les unes semblant n'avoir d'action que sur le Rat et les autres sur le Pigeon. Utilisant la méthode chronaximétrique pour mesurer les troubles de l'excitabilité neuromusculaire qui résultent de telles avitaminoses, nous nous sommes proposé de reprendre le problème, soumettant concurremment Rats et Pigeons à des régimes totalement privés de vitamines B ou additionnés de certaines de ces vitamines ou même d'extrait de levure de bière les fournissant toutes.

Pigeons. — En accord avec les observations antérieures ([4]), on note chez le Pigeon en avitaminose B globale deux phases successives : un allongement des temps d'excitation nerveuse survenant plus ou moins rapidement entre le 3e et le 12e jour, puis un raccourcissement qui lui succède. La simple addition d'aneurine ou même d'extrait de levure de bière autoclavé 2 heures à + 120° (avitaminose B_1 stricte) entraîne la suppression de la période d'allongement, le raccourcissement des temps d'excitation nerveuse apparaît alors dès le 4e jour. Inversement, la simple addition de riboflavine ou l'addition conjointe de vitamines B_1 et B_2 laisse subsister le stade d'allongement, mais une addition supplémentaire d'amide nicotinique le fait disparaître et la phase de raccourcissement commence alors dès le 2e jour. Dans tous les cas on observe (en général assez tardivement) une augmentation des temps d'excitation musculaire. Par contre toutes les mesures chronaxiques se montrent normales quand la ration est additionnée d'extrait de levure non autoclavé (régime complet).

([1]) Séance du 5 juin 1944.

([2]) B. et P. Chauchard et A. Raffy, *C. R. Soc. Biol.*, **137**, 1943, p. 45.

([3]) R. Lecoq, *Thèse Doct. Sc. nat.*, Paris, 1934; *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 665.

([4]) G. Mouriquand, A. Leulier et G. Morin, *C. R. Soc. Biol.*, **112**, 1933, p. 485; R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoué, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **25**, 1943, p. 73; *C. R. Soc. Biol.*, **138**, 1944, p. 10.

Rats. — Dans l'avitaminose B globale du Rat, le stade d'allongement des temps d'excitation nerveuse ne s'observe pas, le raccourcissement apparaissant d'emblée aux environs du 7[e] au 8[e] jour. A l'inverse du Pigeon, l'évolution diphasique s'observe dans l'avitaminose B_1 stricte, obtenue par addition au régime d'extrait de levure autoclavé [5]. L'addition d'aneurine n'entraîne que peu de changement à l'évolution de la carence globale, alors que la simple addition de riboflavine commande l'évolution diphasique, un peu plus précoce peut-être que dans l'avitaminose B_1, la phase d'allongement s'observant du 5[e] au 11[e] jour au lieu du 7[e] au 14[e] jour. Données conjointement, les vitamines B_1 et B_2 suppriment la période d'allongement, qui se montre d'une manière fugace si l'on ajoute en outre de l'amide nicotinique. Comme chez le Pigeon, dans toutes les expériences précédentes, les temps d'excitation musculaire augmentent plus ou moins tardivement. D'autre part tous les troubles chronaximétriques disparaissent par addition au régime d'extrait de levure de bière non autoclavée.

Présence ou absence de la phase d'allongement des temps d'excitation nerveuse chez le Pigeon et chez le Rat soumis à un régime d'avitaminose B *globale :*

	Sans aucune addition.	+ B_1.	+ B_2.	+ B_1 et B_2.	+ B_1, B_2 et P-P.	+ Extrait de levure autoclavé.	+ Extrait de levure non traité.
Pigeon......	+	—	+	+	—	—	—
Rat.........	—	—	+	—	+	+	—

Interprétation des résultats et conclusions. — La mesure chronaximétrique des troubles de l'excitabilité neuromusculaire permet d'apprécier avec une grande sensibilité les manifestations de la carence globale ou partielle des vitamines du groupe B, dont la présence assure l'action des diastases tissulaires d'oxydo-réduction intervenant dans le métabolisme des éléments organiques des aliments : glucides, lipides et protides.

L'augmentation des temps d'excitabilité nerveuse trahit une phase de dépression de siège encéphalique et leur diminution une phase d'excitation; toutes deux sont sous la dépendance de l'acidose, mais dans la phase d'allongement prédomine l'influence d'une hypoglycémie transitoire.

Les comportements propres des Rats et des Pigeons se traduisent par les réactions particulières de ces animaux au régime d'avitaminose B globale ou partiellement compensée. Ces différences de réactions admises, les réponses restent comparables et montrent que la sensibilité des Pigeons et des Rats aux vitamines du groupe B est du même ordre.

Les vitamines B_1 et B_2 pures (aneurine et riboflavine) ne peuvent prétendre, à elles seules, représenter le complexe B. Ajoutée en complément aux deux vitamines précédentes, l'amide nicotinique ou vitamine P-P montre sur les Rats comme sur les Pigeons une action non négligeable, mais qui reste insuffisante.

(5) P. Cauchard et H. Mazoué, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 138; R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoué, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 26, 1944, p. 79.

A $15^h 25^m$ l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Chimie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Auguste Béhal* :

En première ligne . . . . M. **Pierre Jolibois.**

En seconde ligne, ex æquo *par ordre alphabétique* . . . .
MM. **Charles Dufraisse.**
Georges Dupont.
Mme **Pauline Ramart.**
MM. **Marcel Sommelet.**
Gustave Vavon.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à $16^h 30^m$.

A. Lx.